

明 細 書

表面保護シート

技術分野

- [0001] 本発明は、製品の金属面、ガラス面、プラスチック面、ゴム面、塗装面等を保護する表面保護シートに関する。

背景技術

- [0002] 従来、塗装完成車の車体表面の上塗り塗装面を保護する方法として、粘着剤層をもつプラスチックフィルムまたはシートを被着体に貼付する方法が知られている。
- [0003] 一般的にこれらフィルムまたはシートに用いられる粘着剤としては、その優れた粘着特性と安定性等の理由から、ポリイソブチレン系の粘着剤が数多く使用されてきた（特開平9-221649）。しかし、ポリイソブチレン系の粘着剤は、粘着特性に優れるが、熱可塑性は小さく、そして押出し適性が劣るため、これらシートの製造方法は溶液塗工（溶展塗工）に限られていた。一方、加工性の観点から、スチレン系ポリマー等の熱可塑性ポリマーを用いた粘着剤をもつ保護シートも市販されているが、これらスチレン系ポリマーを用いた保護シートは、加熱あるいは経時による粘着力上昇が大きく、剥離作業性が劣るという欠点を有していた（特公平5-74627）。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明は、加熱あるいは経時後の粘着力昂進が少なく、被着体への密着性と剥離性が良好で、さらに押出し塗工（熱熔融塗工）でも製造可能な表面保護シートを提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

- [0005] (1) 本発明は、少なくとも基材の片面に粘着剤層を有する表面保護シートにおいて、該粘着剤がスチレン／イソブチレンブロック共重合体100重量部と、スチレン／イソブチレンブロック共重合体100重量部に対して0～300重量部の軟化剤および0～20重量部未満の粘着付与樹脂とを含有してなることを特徴とする表面保護シートに関するものである。

- [0006] (2) 本発明は、少なくとも基材の片面に粘着剤層を有する表面保護シートにおいて、該粘着剤がスチレン／イソブチレンブロック共重合体とスチレン／イソブチレンブロック共重合体以外のスチレン系ブロック共重合体またはスチレン系ランダム共重合体とからなる熱可塑性エラストマー100重量部と、当該熱可塑性エラストマー100重量部に対して0～300重量部の軟化剤および0～20重量部未満の粘着付与樹脂とを含有してなることを特徴とする表面保護シートに関するものである。
- [0007] (3) 本発明は、スチレン／イソブチレンブロック共重合体と、スチレン／イソブチレンブロック共重合体以外のスチレン系共重合体とを100:0～50:50の重量比で含むことを特徴とする(2)記載の表面保護シートに関するものである。
- (4) 粘着剤のメルトフローレートが190℃、2.16kgで0.5～300g/10minであることを特徴とする(1)～(3)のいずれか1つに記載の表面保護シートに関するものである。
- [0008] (5) 粘着付与樹脂が水素添加されたロジンエステル系樹脂からなることを特徴とする(1)～(4)のいずれか1つに記載の表面保護シートに関するものである。
- [0009] (6) 軟化剤が、オイル、パラフィンワックス、低分子量ポリブテン、低分子量ポリイソブレン、低分子量ポリイソブチレン、および低分子量ポリ α オレフィンからなる群から選択される少なくとも1種である(1)～(5)のいずれか1つに記載の表面保護シートに関するものである。
- [0010] (7) 粘着剤中に酸化防止剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤(HALS)、帯電防止剤、および滑剤からなる群から選択される少なくとも1種が含まれることを特徴とする(1)～(6)のいずれか1つに記載の表面保護シートに関するものである。
- [0011] (8) 基材の紫外線透過率が1%以下である(1)～(7)のいずれか1つに記載の表面保護シートに関するものである。

発明の効果

- [0012] 本発明に記載の粘着剤のベースポリマーにスチレン／イソブチレンブロック共重合体(SIBS)を用いたことでスチレン系由来の粘着剤の加工適性とイソブチレン系由来の粘着剤の粘着特性を兼ね備えた表面保護シートを得ることができた。すなわち、本発明の表面保護シートは、室温から低温まで適度な粘着特性を有し、被着体への密

着性、剥離性が良好で、かつ加熱後の粘着力昂進が少なく、そして被着面の汚染や貼り跡がなく、また耐候性も優れているといった特性を有する。さらに、表面保護シートの製造工程が簡単になり、溶液塗工だけでなく、押出し塗工(熱溶融方法)でも表面保護シートの製造が可能となった。

発明を実施するための最良の形態

- [0013] 本発明に使用される「基材」とは表面保護シートの支持体あるいは表面材を意味し、フィルムあるいはシートの形態であっても良い。基材に用いられる樹脂には、ポリオレフィン系樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂単独、あるいは混合物が挙げられる。基材に用いられるポリオレフィン系樹脂には、EVA、EEA、アイオノマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／プロピレン共重合体等やエチレン／ α オレフィン共重合体等およびこれらの混合物が挙げられる。また、不織布、織布、紙、金属蒸着フィルム、金属等の熱可塑性の無いフィルムも基材として使用できる。
- [0014] 基材の片面、好ましくは粘着剤を有する基材面の反対面には、文字、情報、模様、絵、写真等の図案や単一色を印刷しても良く、貼付時に混入しやすい気泡を除去するために連続的な凹凸模様を付けても良い。
- [0015] 基材中には、紫外線を遮断する目的で酸化チタンやカーボンブラックを配合しても良い。また、基材層には本発明の目的を損なわない範囲、例えば5重量部以下(基材に用いられる上記ポリオレフィン系樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂に対して)で、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤(HALS)、帯電防止剤、滑剤のうち、少なくとも1つを配合しても良い。
- [0016] 基材フィルムあるいはシートは、単層でも、積層体でも良い。これらの基材フィルムあるいはシートに、粘着剤を溶展塗工法または押出し塗工(熱溶融塗工)で付与することによって表面保護シートを作製することができる。よって、本発明の表面保護シートには基材フィルムに粘着剤を溶展塗工法または押出し塗工で付与することによって作製されたフィルム(表面保護フィルム)も含まれる。なお、粘着剤を溶展塗工法または押出し塗工で付与することによって基材フィルムあるいはシート面上に作製された粘着剤層は、基材フィルムあるいはシートの面全体を覆っていても、一部に格子状の

粘着剤層のない部分を有していても良い。また、表面保護シート(表面保護フィルム)は、使用前にあつてはロール状に巻回されていてもよい。また、表面保護シート(表面保護フィルム)は、必要に応じて基材フィルムまたはシートの粘着剤層を有する面の反対側の面に剥離剤による剥離剤処理を施されていてもよい。

[0017] 本発明に使用される「表面保護シート」とは、製品を輸送したり保管したりする際あるいは製品の加工の際に該製品の金属面、ガラス面、プラスチック面、ゴム面、塗装面等を保護する目的に使用される上記記載の基材と粘着剤層から作製されるシート(粘着シート)またはフィルム(粘着フィルム)を意味する。

[0018] 本発明に使用される表面保護シートを作製するために粘着剤と基材を共押出し(熱溶融塗工)する場合には、隣接樹脂の影響を受けるので、粘着剤のメルトフローレート(MFRとも表す)と基材樹脂のメルトフローレートを考慮しなければならない。粘着剤のメルトフローレートと基材樹脂のメルトフローレート差が大きすぎないことが重要であり、基材樹脂のメルトフローレートは粘着剤のメルトフローレートと同程度かそれよりも小さいことが好ましい。しかし、基材樹脂のメルトフローレートが粘着剤のメルトフローレートより大きくなる場合には、その差は 190°C 、 2.16kg の条件で $20\text{g}/10\text{min}$ 以内、好ましくは $10\text{g}/10\text{min}$ 以内となることが好ましい。

[0019] 本発明において使用される「熱可塑性エラストマー」とは、常温ではゴム弾性を示すが、高温では可塑化され、成形できる高分子材料を意味する。好ましい熱可塑性エラストマーは、スチレン系共重合体、オレフィン系重合体などであり、より好ましくはスチレン/イソブチレンブロック共重合体、スチレン系ブロック共重合体、スチレン系ランダム共重合体、オレフィン系重合体などである。

[0020] 本発明において使用される「スチレン/イソブチレンブロック共重合体」とは、スチレンとイソブチレンからなるブロック共重合体を意味し、スチレン含量が $3\sim 40$ 重量%、好ましくは $5\sim 35$ 重量%であり、残りの部分が全てイソブチレンである共重合体である。スチレン/イソブチレンブロック共重合体のメルトフローレートは、 230°C 、 2.16kg で $0.01\sim 150\text{g}/10\text{min}$ である。例えば、スチレン/イソブチレンブロック共重合体の製品としてはMFR(230°C 、 2.16kg)= $0.6\text{g}/10\text{min}$ である(株)カネカ製のSIBSTER102Tなどが挙げられるが、前記規定のメルトフローレートを有する前記規定

のスチレン／イソブチレンブロック共重合体を含む製品であれば前記製品に限定されない。

[0021] 本発明において使用される粘着剤のメルトフローレートは、押出し適性を考慮すると好ましくは190℃、2.16kgで0.5～300g／10min、より好ましくは190℃、2.16kgで0.5～200g／10min、特に好ましいのは190℃、2.16kgで0.5～100g／10minである。

[0022] 本発明において使用される、スチレン／イソブチレンブロック共重合体に軟化剤および／または粘着付与樹脂を含有してなる粘着剤、あるいはスチレン／イソブチレンブロック共重合体とスチレン／イソブチレンブロック共重合体以外のスチレン系ブロック共重合体またはスチレン系ランダム共重合体とからなる熱可塑性エラストマーに軟化剤および／または粘着付与樹脂を含有してなる粘着剤には、必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲、例えば10重量部以下(スチレン／イソブチレンブロック共重合体100重量部、あるいはスチレン／イソブチレンブロック共重合体とスチレン／イソブチレンブロック共重合体以外のスチレン系ブロック共重合体またはスチレン系ランダム共重合体とからなる熱可塑性エラストマー100重量部に対して)でオレフィン系熱可塑性エラストマー、ブチルゴムまたはポリイソブチレンの少なくとも1つを配合できる。

[0023] 本発明において使用される「オレフィン系熱可塑性エラストマー」とは、熱可塑性エラストマー分子中に存在するゴム相(ソフトセグメント)と樹脂相(ハードセグメント)のうちの樹脂相(ハードセグメント)がポリプロピレンやポリエチレン等のオレフィン系重合体からなる熱可塑性エラストマーを意味する。オレフィン系熱可塑性エラストマーの製品には、例えば三井化学(株)製のミラストマーなどがあるが、オレフィン系熱可塑性エラストマーを含む製品であれば前記製品に限定されない。

[0024] 本発明において使用される「ブチルゴム」とはイソプレンとイソブチレンが共重合した合成ゴムを意味する。ブチルゴムの製品には、例えばJSR(株)製のブチル065などがあるが、ブチルゴムを含む製品であれば前記製品に限定されない。

[0025] 本発明において使用される「ポリイソブチレン」とはイソブチレンの重合体を意味する。ポリイソブチレンの製品には、例えばエクソンモービル・ケミカル社製のビスタネッ

クスなどがあるが、ポリイソブチレンを含む製品であれば前記製品に限定されない。

[0026] 本発明において使用される「粘着付与樹脂」とは、熱可塑性エラストマーに配合することで熱可塑性エラストマーに粘着性を持たせる機能を有する物質を意味する。粘着付与樹脂として、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、クマロン・インデン樹脂、スチレン系樹脂、または、脂肪族系、脂環族系もしくは芳香族系等の石油樹脂などの少なくとも1つを使用できるが、好ましくはロジン樹脂またはその変性ロジン樹脂からなるロジン系樹脂であり、更に好ましいのは、それらのロジン系樹脂がグリセリンエステル化またはペンタエリスリトールエステル化したロジンエステル系樹脂である。特に好ましいのは、水素添加されたロジンエステル系樹脂である。これは、耐熱性、耐候性がよいためである。粘着付与樹脂の製品には、例えば、荒川化学工業(株)製のパインクリスタルKE100(水素添加されたロジンエステル系樹脂)やKE311、エステルガムHやHP、または理化ハーキュレス(株)製のペンタリンH、フォーラル85、105などがあるが、熱可塑性エラストマーに粘着性を持たせる機能を有する製品であれば前記製品類に限定されない。

[0027] 本発明において使用される、粘着付与樹脂の粘着剤中の含有量は、スチレン／イソブチレンブロック共重合体100重量部、あるいはスチレン／イソブチレンブロック共重合体とスチレン／イソブチレンブロック共重合体以外のスチレン系ブロック共重合体またはスチレン系ランダム共重合体とからなる熱可塑性エラストマー100重量部に対して0～20重量部未満、好ましくは0～19重量部、より好ましくは0～18重量部、特に好ましいのは0～15重量部である。粘着付与樹脂の含有量は被着体を考慮して適宜調節される。

[0028] 本発明において使用される「軟化剤」とは粘着剤の低温時における粘着性を調整する機能を有する物質をいい、軟化剤として、オイル、パラフィンワックス、低分子量ポリブテン、低分子量ポリイソブレン、低分子量ポリイソブチレン、低分子量ポリ α オレフィン等の少なくとも1つを本発明において使用できる。

[0029] 軟化剤として使用されるオイルには、パラフィンオイル、芳香族系オイル、ナフテンオイルなどが挙げられ、軟化剤として使用されるオイルの製品には、例えば新日本石油化学(株)製の日石ハイゾールSASなどがある。

- [0030] 軟化剤として使用されるパラフィンワックスには、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスなどが挙げられ、軟化剤として使用されるパラフィンワックスの製品には、例えば新日本石油化学(株)製の125°パラフィンなどがある。
- [0031] 軟化剤として使用される「低分子量ポリブテン」とは、平均分子量200～5000程度の液状ポリブテンを意味し、軟化剤として使用される低分子量ポリブテンの製品には、例えば出光興産(株)製の出光ポリブテン、新日本石油化学(株)日石ポリブテンHV100、HV300などがある。
- [0032] 軟化剤として使用される「低分子量ポリイソプレン」とは、分子量数千～6万程度のイソプレン重合体である液状ポリイソプレンを意味し、軟化剤として使用される低分子量ポリイソプレンの製品には、例えば、クラレ(株)製のクラブレンLIRなどがある。
- [0033] 軟化剤として使用される「低分子量ポリイソブチレン」とは、粘度平均分子量5000～50000程度のポリイソブチレンを意味し、軟化剤として使用される低分子量ポリイソブチレンの製品には、例えば新日本石油化学(株)製のテトラックス3Tなどがある。
- [0034] 軟化剤として使用される「低分子量ポリ α オレフィン」とは、末端の部分に2重結合があるアルケンの共重合体を意味し、軟化剤として使用される低分子量ポリ α オレフィンの製品には、例えば出光興産(株)製の出光ポリ α オレフィンや宇部興産(株)製のAPAOなどがある。
- [0035] なお、本発明において使用される軟化剤の製品は、粘着剤の低温時における粘着性を調整する機能を有する製品であれば前記製品類には限定されない。
- [0036] 本発明において使用される、軟化剤の粘着剤中の含有量は、スチレン／イソブチレンブロック共重合体100重量部、あるいはスチレン／イソブチレンブロック共重合体とスチレン／イソブチレンブロック共重合体以外のスチレン系ブロック共重合体またはスチレン系ランダム共重合体とからなる熱可塑性エラストマー100重量部に対して、0～300重量部、好ましくは0～200重量部、より好ましくは10～200重量部、さらに好ましくは30～200重量部である。軟化剤の含有量は低温特性や被着体を考慮して適宜調節される。
- [0037] 本発明において使用されるスチレン系ブロック共重合体(分子量は1万～100万)には、スチレン／イソブチレン／スチレンブロック共重合体(SIS)、スチレン／ブタジエ

ン/スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン/エチレンブチレン/スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン/エチレンプロピレン/スチレンブロック共重合体(SEPS)などがあり、スチレン系ブロック共重合体の製品には、例えばクレイトンポリマー ジャパン(株)製のクレイトンG1657などが挙げられるが、スチレンを含むブロック共重合体の製品であれば前記製品に限定されない。

[0038] 本発明において使用されるスチレン系ランダム共重合体(分子量は1万～100万)には、スチレン/ブタジエンゴム(SBR)などがあり、スチレン系ランダム共重合体の製品には、例えばJSR(株)製のダイナロン1320Pなどが挙げられ、スチレンを含むランダム共重合体の製品であれば前記製品に限定されない。

[0039] 本発明において使用される、スチレン/イソブチレンブロック共重合体とスチレン/イソブチレンブロック共重合体以外のスチレン系共重合体との重量比は、スチレン/イソブチレンブロック共重合体とスチレン/イソブチレンブロック共重合体以外のスチレン系共重合体とを合わせた熱可塑性エラストマー全体を100とした時に、スチレン/イソブチレンブロック共重合体:スチレン/イソブチレンブロック共重合体以外のスチレン系共重合体=100:0～50:50で、好ましくは100:0～60:40、より好ましいのは100:0～70:30である。ここで、スチレン系共重合体とは、スチレンを含む共重合体を意味し、スチレン系ランダム共重合体またはスチレン系ブロック共重合体のいずれか一方または両方の混合物である。

[0040] 本発明において使用される「酸化防止剤」とは、酸化劣化による粘着剤の粘着力の変化および凝集力の低下を防ぐ機能を有する物質を意味する。酸化防止剤には、例えばフェノール系酸化防止剤、フォスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤等などが挙げられ、必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲、例えば5重量部以下(スチレン/イソブチレンブロック共重合体100重量部、あるいはスチレン/イソブチレンブロック共重合体とスチレン/イソブチレンブロック共重合体以外のスチレン系ブロック共重合体またはスチレン系ランダム共重合体とからなる熱可塑性エラストマー100重量部に対して)で本発明の粘着剤に前記酸化防止剤の少なくとも1つを配合できる。酸化防止剤の製品には、例えば、川口化学工業(株)製のアンテージW500、W400、W300、BHT、SP、DBH、DHA、Crystal、住友化学工業(株)

製のスマライザーTPL、TPPなどが挙げられるが、酸化劣化による粘着剤の粘着力の変化および凝集力の低下を防ぐ機能を有する製品であれば前記製品類に限定されない。

[0041] 本発明において使用される「紫外線吸収剤」とは、紫外線を吸収して光酸化劣化を防止する機能を有する物質を意味する。紫外線吸収剤には、例えばベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、或いは微粒子酸化セリウム等の無機紫外線吸収剤等が挙げられ、必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲、例えば5重量部以下(スチレン/イソブチレンブロック共重合体100重量部、あるいはスチレン/イソブチレンブロック共重合体とスチレン/イソブチレンブロック共重合体以外のスチレン系ブロック共重合体またはスチレン系ランダム共重合体とからなる熱可塑性エラストマー100重量部に対して)で本発明の粘着剤に前記紫外線吸収剤の少なくとも1つを配合できる。紫外線吸収剤の製品には、例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製のチヌビンPなどが挙げられるが、紫外線を吸収して光酸化劣化を防止する機能を有する製品であれば前記製品に限定されない。

[0042] 本発明において使用される「紫外線安定剤」には、例えばヒンダードアミン(HALS)系紫外線安定剤、ベンゾエート系紫外線安定剤等が挙げられ、必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲、例えば5重量部以下(スチレン/イソブチレンブロック共重合体100重量部、あるいはスチレン/イソブチレンブロック共重合体とスチレン/イソブチレンブロック共重合体以外のスチレン系ブロック共重合体またはスチレン系ランダム共重合体とからなる熱可塑性エラストマー100重量部に対して)で本発明の粘着剤に前記紫外線安定剤の少なくとも1つを配合できる。

[0043] 本発明において使用される「帯電防止剤」とは、静電気の発生を防止する働きのある物質を意味する。帯電防止剤には、例えば界面活性剤、導電性樹脂、導電性フィラーなどが挙げられ、必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲、例えば5重量部以下(スチレン/イソブチレンブロック共重合体100重量部、あるいはスチレン/イソブチレンブロック共重合体とスチレン/イソブチレンブロック共重合体以外のスチレン系ブロック共重合体またはスチレン系ランダム共重合体とからなる熱可塑性エラストマー100重量部に対して)で本発明の粘着剤に前記帯電防止剤の少なくとも1つを

配合できる。帯電防止剤の製品には、例えば、花王株式会社製のエレクトロストリッパーなどが挙げられるが、静電気の発生を防止する機能を有する製品であれば前記製品に限定されない。

[0044] 本発明において使用される「滑剤」とは、プラスチックの成型加工時および成型加工後の製品表面の滑り性を向上させる機能を有する物質を意味する。滑剤には、例えばステアリン酸アミド、ステアリン酸カルシウム等が挙げられ、必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲、例えば5重量部以下(スチレン／イソブチレンブロック共重合体100重量部、あるいはスチレン／イソブチレンブロック共重合体とスチレン／イソブチレンブロック共重合体以外のスチレン系ブロック共重合体またはスチレン系ランダム共重合体とからなる熱可塑性エラストマー100重量部に対して)で本発明の粘着剤に前記滑剤の少なくとも1つを配合できる。

[0045] また、必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲、例えば5重量部以下(スチレン／イソブチレンブロック共重合体100重量部、あるいはスチレン／イソブチレンブロック共重合体とスチレン／イソブチレンブロック共重合体以外のスチレン系ブロック共重合体またはスチレン系ランダム共重合体とからなる熱可塑性エラストマー100重量部に対して)で本発明の粘着剤に無機または有機充填剤の少なくとも1つを配合することができる。無機充填剤としては、例えばタルク、炭酸カルシウム等が挙げられ、有機充填剤としては、ポリエチレン微粒子等が挙げられる。

[0046] 本発明において基材シートまたはフィルムの剥離剤処理に使用される剥離剤には、長鎖アルキル系剥離剤、シリコン系剥離剤などがある。

[0047] 本発明において使用される基材の紫外線透過率は、分光光度計(日本分光(株)V-570)を用いて190～400nmの光線透過率を測定した。測定は、190～400nmにわたって測定された基材の光線透過率が、最大値で1%以下、好ましくは0.5%以下、より好ましくは0.3%以下である。

[0048] 本発明における粘着剤の塗工方法としては、公知の各種方法によって製造することができるが、例えば押し出し塗工(熱熔融塗工)法または溶展塗工法が好ましい。

[0049] 本発明の粘着剤を混練する場合、以下に限らないが1軸押出機、2軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練装置を使用できる。

[0050] 押出し塗工法(熱熔融塗工)としては、以下に限らないが、単層或いは多層の基材樹脂と共押出しによる製法や、基材フィルム(シート)に押出し熔融塗工する製法等が挙げられる。例えば、当業者には周知であるフィードブロックダイまたはマルチマニホールダイ等の多層ダイ付きの30mmφ押出機を用い、本発明の粘着剤組成物を、予め熔融混練した後、上記基材樹脂と熔融共押出しすることによって同時に製膜して本発明の表面保護シートを製造することができる。この時、フィルム(シート)樹脂用押出機の設定温度は、100～280℃、好ましくは150～230℃である。粘着剤用押出機の設定温度は、100～250℃、好ましくは150～230℃、より好ましくは170～220℃である。ダイの設定温度は、100～280℃、好ましくは150～230℃である。引き取り速度は、0.1～300m/min、好ましくは5～100m/minである。

基材フィルム(シート)に押出し熔融塗工する場合、基材樹脂は熱可塑性樹脂からなるフィルムだけでなく、紙、金属、織布、不織布等の非熱可塑性の基材を用いることもできる。

溶展塗工法としては、以下に限らないが、例えばトルエン、ヘキサンなどの溶剤に本発明の粘着剤を5～45%、好ましくは10～30%の濃度で溶解し、当業者に周知の塗工法で塗工し、乾燥させることによって本発明の表面保護シートを製造することができる。

[0051] 以下、本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。本実施例において、シートとフィルムを相互互換に用いることができる。

[0052] 実施例 1

・ スチレン/イソブチレンブロック共重合体(SIBS) :

(株) カネカ SIBSTER102T MFR=0.6g/10min (230℃、2.16kg) 100部

・ 粘着付与樹脂 :

荒川化学工業(株) ロジンエステル系粘着付与樹脂バインクリスタルKE100 15部

・ 軟化剤 : 新日本石油化学(株) 日石ポリブテンHV300 40部

・ 酸化防止剤 :

川口化学工業(株) フェノール系酸化防止剤アンテージW500 1部

・ 紫外線吸収剤 :

チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株) ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤チヌビンP 1部

[0053] 上記の粘着剤組成物を予め混練した後、下記の白色ポリプロピレン系樹脂(光線透過率0.5%未満)とともに下記条件にて共押出し製膜を行い、剥離剤処理後に基材厚60 μ m、粘着剤厚10 μ mの粘着シートを得た。

なお、該白色ポリプロピレン系樹脂の紫外線透過率は、日本分光(株)製の分光光度計(V-570)を用いて、60 μ m厚フィルムにおける190~400nmの光線透過率の最大値を測定した。

[0054] 白色ポリプロピレン系樹脂は、Basell社製ポリプロピレン(モーブレン 440G MF R=1.3g/10min(230℃、2.16kg))、JSR製エチレンブテンラバーEBM2011Pと石原産業(株)製酸化チタン(タイペークA220)を73対20対7の重量比で、2軸混練押出機を用いて200℃で混練後、ペレット化したものを使用した。

[0055] マルチマニホールド多層ダイ付きの30mm ϕ 押出機にて基材樹脂と上記の混練した粘着剤組成物(混練物)を共押出し製膜することで粘着シートを作製した。押出し条件:設定温度:フィルム樹脂用押出機200~230℃、粘着剤用押出機170~220℃、ダイ230℃、引取り速度10m/min。

[0056] 実施例2

- ・スチレン/イソブチレンブロック共重合体(SIBS): (株)カネカ SIBSTER102T 100部
- ・軟化剤: 新日本石油化学(株) 日石ポリブテンHV300 40部
- ・酸化防止剤: 川口化学工業(株) アンテージW500 1部
- ・紫外線吸収剤: チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株) チヌビンP 1部

[0057] 実施例1と同様な方法で上記の粘着剤組成を有する、基材厚60 μ m、粘着剤厚10 μ mの粘着シートを得た。

[0058] 実施例3

- ・スチレン/イソブチレンブロック共重合体(SIBS): (株)カネカ SIBSTER102T 100部
- ・粘着付与樹脂: 荒川化学工業(株) バインクリスタルKE100 18部
- ・軟化剤: 新日本石油化学(株) 日石ポリブテンHV300 100部
- ・酸化防止剤: 川口化学工業(株) アンテージW500 1部
- ・紫外線吸収剤: チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株) チヌビンP 1部

[0059] Tダイ押出し法にて製膜した下記白色ポリプロピレン樹脂(光線透過率0.5%未満)からなる60 μ m厚のシート両面にコロナ処理を施し、次にその片面を長鎖アルキル

系剥離剤を塗工して剥離剤処理後、そのシートの反対面(非剥離剤処理面)に、トルエンに溶解した上記組成の粘着液(固形分22%)を塗工し、粘着剤厚10 μ mの粘着シートを作製した。

[0060] ここで、Tダイ押し出し法とは加熱されたダイスの狭い間隙から熔融樹脂を押出してフィルムを成形したりする製膜方法を指し、粘着剤を基材の上に押し出しすれば粘着シートを作製できる。さらに、2層、3層を同時に押し出して多層フィルムの製造も可能である。

[0061] 白色ポリプロピレン系樹脂は、ポリプロピレン(出光石油化学製、J-452HP MFR=3.5g/10min(230°C、2.16kg))、JSR製エチレンブテンラバーEBM2011Pと酸化チタン(石原産業(株)製、タイペークA220)を73対20対7の重量比で、2軸混練押出機を用いて200°Cで混練後、ペレット化したものを使用した。

[0062] また、上記の粘着剤組成物を予め混練した後、上記の白色ポリプロピレン系樹脂とともに実施例1に示す条件で共押し出し製膜を行い、押し出し適性を確認したが、特に問題はなかった。

[0063] 実施例4

・スチレン/イソブチレンブロック共重合体(SIBS)：(株)カネカ SIBSTER102T	50部
・スチレン系ランダム共重合体(HSBR)：JSR(株)ダイナロン1320P	50部
・粘着付与樹脂：荒川化学工業(株)バインクリスタルKE100	15部
・軟化剤：新日本石油化学(株)日石ポリブテンHV300	40部
・酸化防止剤：川口化学工業(株)アンテージW500	1部
・紫外線吸収剤：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)チヌビンP	1部

[0064] 実施例1と同様な方法で上記の粘着剤組成の基材厚60 μ m、粘着剤厚10 μ mの粘着シートを得た。

[0065] 実施例5

実施例3に記載の粘着付与樹脂の重量部数を18重量部から0重量部に置き換え、軟化剤の部数を100重量部から270重量部に置き換えて、実施例3に記載の溶展塗工法にて粘着シートを作製した。

[0066] 実施例6

実施例3に記載の軟化剤の部数を100重量部から270重量部に置き換えて、実施

例3に記載の溶展塗工法にて粘着シートを作製した。

[0067] 比較例1

実施例1の粘着剤組成物のうちSIBSをSEPS(スチレン系ブロック共重合体(株)クレ製セプトン2063 MFR=7g/10min(230℃2.16kg))に変更した以外は、実施例1と同様な方法にしたがって粘着シートを作製した。

[0068] 比較例2

実施例1の粘着剤組成物のうち粘着付与樹脂数量を35重量部にした以外は実施例1と同様な方法にしたがって粘着シートを作製した。

[0069] 白色ポリプロピレン系樹脂は、出光石油化学製ポリプロピレン(J-452HP MFR=3.5g/10min(230℃、2.16kg))、JSR製エチレンブテンラバーEBM2011Pと酸化チタン(石原産業(株)製、タイペークA220)を73対20対7の重量比で、2軸混練押出機を用いて200℃で混練後、ペレット化したものを使用した。

[0070] 比較例3

・スチレン/イソブチレンブロック共重合体(SIBS)：(株)カネカ SIBSTER102T	100部
・粘着付与樹脂：荒川化学工業(株)バインクリスタルKE100	30部
・軟化剤：新日本石油化学(株)日石ポリブテンHV300	230部
・酸化防止剤：川口化学工業(株)アンテージW500	1部
・紫外線吸収剤：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)チヌビンP	1部

[0071] 上記の粘着剤組成物を予め混練した後、下記の白色ポリプロピレン系樹脂とともに共押出し製膜を行ったが、粘着剤が端部に偏り、均一な粘着シートを得ることはできなかった。

比較例4

・ポリイソブチレン(エクソンモービル・ケミカル社 ビスタネックスMML80)	100部
・粘着付与樹脂：荒川化学工業(株)バインクリスタルKE100	15部
・軟化剤：新日本石油化学(株)日石ポリブテンHV300	40部
・酸化防止剤：川口化学工業(株)アンテージW500	1部
・紫外線吸収剤：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)チヌビンP	1部

[0072] 上記の粘着剤組成物を予め混練した後、実施例1と同様にMFR=1.6g/10min(230℃、2.16kg)の白色ポリプロピレン系樹脂とともに共押出し製膜を行ったが、粘

着シートの基材面に木目状の模様が発生、また粘着剤面が凹凸状となり、均一な粘着シートを得ることはできなかった。

[0073] 比較例 5

- ・ スチレン/イソブチレンブロック共重合体(SIBS)：(株) カネカ SIBSTER102T 100部
- ・ 粘着付与樹脂：荒川化学工業(株) バインクリスタルKE100 25部
- ・ 軟化剤：新日本石油化学(株) 日石ポリブテンHV300 100部
- ・ 酸化防止剤：川口化学工業(株) アンテージW500 1部
- ・ 紫外線吸収剤：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株) チヌビンP 1部

[0074] 上記の粘着剤組成物を予め混練した後、下記の白色ポリプロピレン系樹脂とともに共押出し製膜を行い、剥離剤処理後に基材厚60 μ m、粘着剤厚10 μ mの粘着シートを作製した。

[0075] 白色ポリプロピレン系樹脂は、出光石油化学製ポリプロピレン(J-452HP MFR=3.5g/10min(230℃、2.16kg))、JSR製エチレンブテンラバーEBM2011Pと酸化チタン(石原産業(株)製、タイペークA220)を73対20対7の重量比で、2軸混練押出機を用いて200℃で混練後、ペレット化したものを使用した。

[0076] 比較例 6

- ・ スチレン系ランダム共重合体(HSBR)：
- JSR(株) ダイナロン1320P MFR=0.6g/10min(230℃、2.16kg) 100部
- ・ 軟化剤：新日本石油化学(株) 日石ポリブテンHV300 40部
- ・ 酸化防止剤：川口化学工業(株) アンテージW500 1部
- ・ 紫外線吸収剤：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株) チヌビンP 1部

[0077] 実施例1と同様な方法で基材厚60 μ m、粘着剤厚10 μ mの上記粘着剤組成を有する粘着シートを得た。

[0078] 比較例7

実施例3におけるSIBSをSIS(スチレン/イソブレン/スチレンブロック共重合体、(株)日本ゼオン クイントック3421C)に置き換えて、実施例3に記載の溶展塗工法にて粘着シートの作製を行なった。

[0079] 比較例8

実施例3におけるSIBSをポリイソブチレン(PIB、エクソンモービル・ケミカル社 ビ

スタネックスMML80)に置き換えて、実施例3に記載の溶展塗工法にて粘着シートの作製を行なった。

[0080] 比較例9

実施例5における軟化剤の重量部数を270重量部から400重量部に置き換えた以外は、実施例5と同様な方法に従って粘着シートを作製した。

[0081] 粘着剤組成物のMFR測定及び、得られた粘着シートの粘着特性評価、実用性評価は以下の方法を用いて行った。

[0082] メルトフローレート測定

メルトフローレートは、(株)安田精機製作所製のメルトインデックステスターKAYE NESS7053を用いて、JIS K 7210に準拠した方法により、測定温度190℃、荷重2.16kgの条件下で測定を行った。

[0083] 押し出し適性は、押し出し品の表面の荒れ(鮫肌状、木目状等)やメルトフラクチャー等の外観異常の有無、また著しい層厚ムラの有無を確認した。

[0084] 粘着特性評価

対塗膜粘着力:180°ピール力、被着体;難接着性アクリル系塗膜*、剥離速度;0.3m/min(JIS Z 0237準拠)、測定雰囲気;23℃、-20℃

対塗膜高速剥離力:180°ピール力、被着体;難接着性アクリル系塗膜*、剥離速度;40m/min、加熱処理;70℃×5時間後、室温まで放置冷却、測定雰囲気;23℃(JIS Z 0237準拠)

*難接着性アクリル塗膜はPPG社製、濡れ性(JIS K6768に準拠)30dyn/cm未満の自動車向け難接着性アクリル塗膜クリアーを使用した。

保持力測定:ガラス板の一端に幅20mm×長さ50mmの粘着シートを面積20×20mm²が接するように貼付し、1kgのローラーを用いて1往復して圧着する。30分間放置後、ガラス板(貼付面)を垂直にし粘着シートの遊びの部分に1kgの分銅を吊り下げ、所定の雰囲気温度下(23℃)で1時間放置後、粘着シートのずれを0.1mm単位で読み取った。なお、粘着シートが伸びる場合には粘着テープ等で粘着シートの背面を裏打ちして測定した。

[0085] 実用性評価

剥離作業性:難接着性アクリル塗料*を塗装した塗装板に粘着剤の塗布された粘着シートを貼付、70℃×5hの加熱処理後、常温まで放置冷却して、手で剥離するときの作業性を評価した。

5%伸張貼付テスト:粘着剤の塗布された粘着シートを5%伸張となるように引伸ばした後、難接着性アクリル塗料を塗装した塗装板に貼付し、40℃×12h加熱後の粘着シートの不具合(粘着シートの縮みや粘着剤残り等)を確認した。粘着シートは、幅15mm×長さ80mmである。

[0086]

表 1

配合		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
SIBS		100	100	100	50	100	100
SEPS							
SIS							
PIB							
HSBR					50		
軟化剤		40	40	100	40	270	270
粘着付与樹脂		15	0	18	15	0	18
酸化防止剤		1	1	1	1	1	1
紫外線吸収剤		1	1	1	1	1	1
試料作製方法		押出品	押出品	溶展品	押出品	溶展品	溶展品
実験結果							
MRF(190℃、2.16kg)		5	2	55	8	—	—
押出し適性		良好	良好	良好	良好	—	—
対塗膜粘着力(N/15mm)	-20℃	1.3	1	1.3	1.2	0.9	1.2
	23℃	2.7	2	2.2	2.8	2.3	2.4
保持力(mm/400mm ² kg)	23℃	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満	0.1	0.1 未満
対塗膜高速剥離力(N/15mm)	70℃、5h加熱後室温放置	2	1.3	2.5	1.5	1.5	2.2
実用性	剥離時作業性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	5%伸張貼付テスト	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し

配合		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
SIBS			100	100		100	
SEPS		100					
SIS							
PIB					100		
HSBR							100
軟化剤		40	40	230	40	100	40
粘着付与樹脂		15	35	30	15	25	0
酸化防止剤		1	1	1	1	1	1
紫外線吸収剤		1	1	1	1	1	1
試料作製方法		押出品	押出品	押出品	溶展品	押出品	押出品
実験結果							
MRF(190°C、2.16kg)		19	19	360	0.5 未満	59	9
押出し適性		良好	良好	悪い	悪い	良好	良好
対塗膜粘着力(N/15mm)	-20°C	2.6	0.5	—	1	1.5	1.2
	23°C	2.6	2.9	—	2.2	2.5	0.3
保持力(mm/400mm ² kg/h)	23°C	—	—	—	0.1	0.1 未満	—
対塗膜高速剥離力(N/15mm)	70°C、5h加熱後室温放置	4.4	2.4	—	1.5	3.2	8.8
実用性	剥離時作業性	悪い	良好	—	—	一部問題あり*	悪い
	5%伸張貼付テスト	—	—	—	保護シートに縮み有り、粘着剤残りなし	—	—

配合		比較例7	比較例8	比較例9
SIBS				100
SEPS				
SIS		100		
PIB			100	
HSBR				
軟化剤		100	100	400
粘着付与樹脂		18	18	0
酸化防止剤		1	1	1
紫外線吸収剤		1	1	1
試料作製方法		溶展品	溶展品	溶展品
実験結果				
MRF(190℃、2.16kg)		—	—	—
押出し適性		—	—	—
対塗膜粘着力(N/15mm)	-20℃	6.5 (汚染有り)	1.8	0.5
	23℃	0.2 (汚染有り)	2.9	2.6 (汚染有り)
保持力(mm/400mm ² kg)	23℃	5分で落下、 粘着剤残り有り	0.2	1時間以内に落下
対塗膜高速剥離力(N/15mm)	70℃、5h 加熱後 室温放置	4 (汚染有り)	2.6	1.6
実用性	剥離時作業性	—	良好	—
	5%伸張貼付テスト	—	保護シートに縮み有り、粘着剤残り有り	—

—：実施していないことを意味する。

*:剥離作業の際に剥離抵抗が大きいため連続での剥離作業には適していないことを意味する。

汚染有りとは、難接着性アクリル塗膜の粘着シートを剥がした部分に粘着剤の成分の一部が残り、曇り又は変色等が見られることを意味する。

[0087] 結果

測定結果を表1に示す。

実施例1、2、4の粘着シートはいずれも押出し適性が良好で適度な粘着力を有するとともに加熱後の対塗膜高速剥離力の上昇が少なく、再剥離性が良好な表面保護シートとしてバランスの良い粘着特性を示した。実施例3の粘着シートは粘着剤を溶展塗工で塗工したが、表面保護シートとしてバランスの良い粘着特性を示した。加熱後の対塗膜高速剥離力上昇が少なく、実用性も良好であった。また、この粘着剤は押出し適性も良好であった。

一方、比較例1のSEPS(スチレン系ブロック重合体)を用いた粘着シートは加熱後の対塗膜高速剥離力の上昇が大きく、剥離作業性が劣る粘着シートであり、表面保護シートとしては不適當であった。また実施例1における粘着付与樹脂数量を35重量部とした比較例2の粘着シートは加熱後の対塗膜高速剥離力の上昇は無かったが、低温特性の低い粘着シートであった。比較例3はMFRが高すぎて押出し適性が不十分であった。比較例4はMFRが低すぎて押出し適性が不十分であった。また、溶展塗工で塗工した作製した粘着シート(溶展品)においても5%伸張貼付テストで縮みが見られ表面保護シートとしては改良の余地があった。一方、実施例3における粘着付与樹脂数量を25重量部とした比較例5の粘着シートは加熱後の対塗膜高速剥離力が高くなり、剥離時の作業性が低下し、表面保護シートとしては不適當であった。比較例6のスチレン系ランダム共重合体ベースの粘着シートは、剥離作業性が劣っていたが、実施例4のスチレン系ランダム共重合体にSIBSをブレンドした熱可塑性エラストマーからなる粘着シートは良好な剥離作業性を有していた。比較例7のジェン系ブロックポリマーであるSIS(スチレンーイソプレネースチレンブロック共重合体)を用いた粘着シートは、剥離作業性において、剥離後の塗膜に糊残りが観察された。一方、実施例3のSIBSを用いた粘着シートでは糊残り等の不具合は無かった。比較例8のPIB(ポリイソブチレン)を用いた粘着シートは、剥離作業性は問題なかったが、しわ無くきれいに張るために5%程度の張力をかけて貼付し、夏場の塗膜温度を想定40℃、12時間加熱した場合(5%伸張貼付テスト)、粘着シートに縮みが見られ、塗膜に糊残りが観察された。一方、実施例3の粘着シートは同条件下においても基材の縮みや糊残り等の不具合は観察されなかった。軟化剤量を400重量部とした比較例9の粘着シートでは、塗膜に曇りが認められ、保持力試験において落下が認め

られたが、軟化剤量が270重量部における実施例5(粘着付与樹脂量0重量部)、6(粘着付与樹脂量18重量部)の粘着シートでは、そのようなことは認められず表面保護シートとして良好な粘着特性を示した。

産業上の利用可能性

- [0088] 本発明は、金属面、ガラス面、プラスチック面、ゴム面、塗装面等を保護する目的に使用できる。特に塗装完成車の輸送期間中又は屋外保管期間中における車体表面の上塗り塗装面の損傷、ツヤボケ、変色等に対する保護に使用できる。

請求の範囲

- [1] 少なくとも基材の片面に粘着剤層を有する表面保護シートにおいて、該粘着剤がスチレン／イソブチレンブロック共重合体100重量部と、スチレン／イソブチレンブロック共重合体100重量部に対して0～300重量部の軟化剤および0～20重量部未満の粘着付与樹脂とを含有してなることを特徴とする表面保護シート。
- [2] 少なくとも基材の片面に粘着剤層を有する表面保護シートにおいて、該粘着剤がスチレン／イソブチレンブロック共重合体とスチレン／イソブチレンブロック共重合体以外のスチレン系ブロック共重合体またはスチレン系ランダム共重合体とからなる熱可塑性エラストマー100重量部と、該熱可塑性エラストマー100重量部に対して0～300重量部の軟化剤および0～20重量部未満の粘着付与樹脂とを含有してなることを特徴とする表面保護シート。
- [3] スチレン／イソブチレンブロック共重合体と、スチレン／イソブチレンブロック共重合体以外のスチレン系共重合体とを100:0～50:50の重量比で含むことを特徴とする請求項2記載の表面保護シート。
- [4] 粘着剤のメルトフローレートが190℃、2.16kgで0.5～300g/10minであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の表面保護シート。
- [5] 粘着付与樹脂が水素添加されたロジンエステル系樹脂からなることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の表面保護シート。
- [6] 軟化剤が、オイル、パラフィンワックス、低分子量ポリブテン、低分子量ポリイソブレン、低分子量ポリイソブチレン、および低分子量ポリ α オレフィンからなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1～5のいずれか1項に記載の表面保護シート。
- [7] 粘着剤中に酸化防止剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤(HALS)、帯電防止剤、および滑剤からなる群から選択される少なくとも1種が含まれることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の表面保護シート。
- [8] 基材の紫外線透過率が1%以下である請求項1～7のいずれか1項に記載の表面保護シート。

要 約 書

少なくとも基材の片面に粘着剤層を有する表面保護シートにおいて、該粘着剤がスチレン／イソブチレンブロック共重合体100重量部と、スチレン／イソブチレンブロック共重合体100重量部に対して0～300重量部の軟化剤および0～20重量部未満の粘着付与樹脂とを含有してなることを特徴とする表面保護シート。